

進歩賞受賞記念



マイクロ波非平衡反応の検証と 材料創製への展開

東北大学 大学院工学研究科 福島 潤
〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07,
e-mail: fukushima@aim.che.tohoku.ac.jp

1. はじめに

この度は、第3回 JEMEA 進歩賞に選出いただき、深く感謝申し上げます。私は名古屋大学エネルギー理工学研究科所属時代から、核融合科学研究所、および東北大学工学研究科 滝澤研究室にてマイクロ波プロセッシングの学理および工学応用研究を行って参りました。本寄稿では、その研究の一部を紹介させていただきます。

2. マイクロ波と物質の相互作用

私はこれまで、マイクロ波電磁場と固体材料との相互作用を学術的基礎として、工学応用も見据えたマイクロ波プロセッシングの研究を行ってきた¹⁻¹⁷⁾。マイクロ波プロセッシングは急速加熱、体積発熱、選択加熱といった特徴を有する。マイクロ波を固相系材料プロセッシングにおける工学ツールとして捉え、その優位性を発揮していくためには、上記の熱的な効果を利用した材料プロセッシングの展開に加え、マイクロ波にしかできない効果を解明・応用していくことが必要であると考えます。

筆者が取り組んできた学術研究の一つの柱は、マイクロ波プロセッシングの特異性（非熱的効果）の基礎部分を明らかにする事を主眼にしたものである。マイクロ波効果に関する基礎部分の深い理解は、ツールとしての応用可能性を拡張する礎となると考える。また、先行研究により、マイクロ波特有の反応場に着目した研究が数多く行われており、 Sn^{2+} 異常原子価酸化物の合成¹⁸⁾、種々の酸化物のアモルファス化¹⁹⁾などは、通常の熱平衡プロセスでは説明が困難な現象である。こ

のような現象を理解するためには、選択加熱における物質拡散速度の増大など、マイクロ波特有の反応場を考える必要がある。ここで、自身が取り組んできたマイクロ波プロセッシング研究を、マイクロ波プロセッシングにおける熱的効果-非熱的効果を横軸に、学術応用を縦軸にまとめたものを図1に示す。

各軸からの距離はあくまでも相対的なものである。例えば、左上の領域は「熱的・学術」領域となり、熱

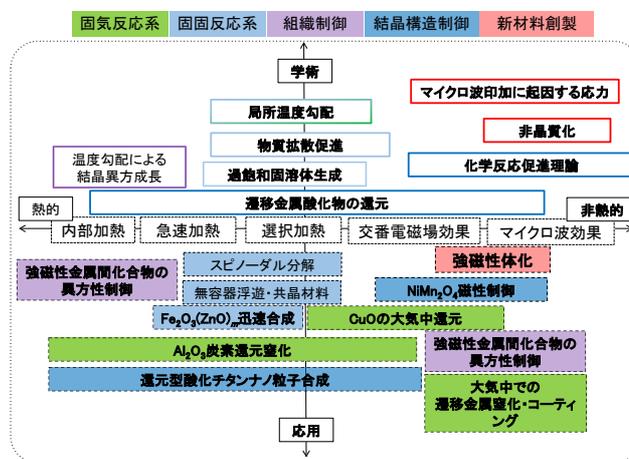


図1 筆者の研究マップ

力学をベースとした学術研究に分類される。選択加熱は、マイクロ波特有の効果が寄与する領域とのミックスゾーンであり、平衡熱力学および非平衡熱力学をベースとし、議論を展開していくべき領域である。ここで、急速加熱は時間的な非平衡、選択加熱は空間的な非平衡を内包している。熱力学の考え方からは、マイクロ波照射における急速加熱は秒オーダーの「急速

加熱であるため、量子論から考えるエネルギー緩和のスケール（ピコ秒）とは比べると非常に遅い。よって、我々の考える時間スケールでは速やかに平衡に達するケースが多いと考えられるが、反応系によっては、急速加熱により通常の電気炉加熱とは異なる現象が見られることもある。また、実質的に学術基盤が無いものや議論の決着がついていないものを「マイクロ波効果」としている。また、材料プロセッシングの観点も踏まえた整理をするため、固気反応系、固固反応系などに分け、現象を分類した。

本稿では、紙面の関係上、本マップにおける右上の領域に関する研究である、遷移金属酸化物の還元促進反応におけるマイクロ波非平衡反応の検証に関する研究^{3, 4, 7, 16)}と、本マップ・工学応用軸のほぼ中心に位置する、選択加熱および還元促進効果を利用した銅製錬反応の促進に関する研究¹³⁾を取り上げて紹介する。

3. 遷移金属酸化物の還元に及ぼすマイクロ波照射の効果とその考察

マイクロ波効果と総称される、熱力学では説明困難な現象を検証し、その効果を明らかにするべく、遷移金属酸化物の還元反応をモデルに、その還元挙動をその場観察することを考えた^{3, 4, 7)}。図2に、実験装置の

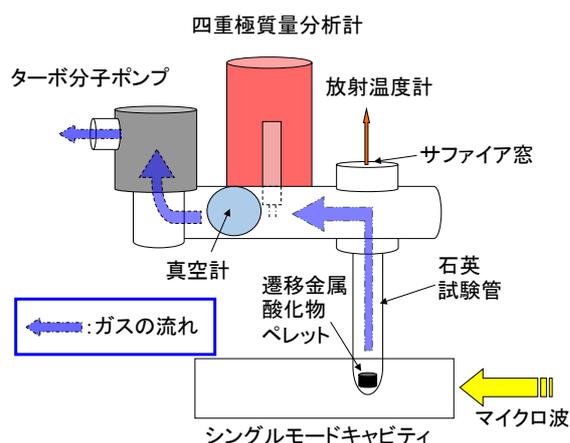


図2 実験装置の概略図

概略を示す。

本装置は試料からの脱ガスを四重極質量分析装置でその場計測可能な装置である。一つの特長として、上記質量分析計および放射温度計の幾何学的位置を変え

ずに炉を電気炉及びマイクロ波照射炉に変更でき、計測系変更に係る誤差の恐れなく実験可能であることが挙げられる。また、ターボ分子ポンプを作動させながら実験を行うため、脱ガスは逆反応に寄与せず、還元反応のみを考慮した解析を行うことが可能である。本装置を用いた実験により、酸化銅の還元反応がマイクロ波照射によって促進され、電気炉加熱と比較して低温から酸素放出が始まることを見出した（参考文献）。アレニウスプロットでの解析から、マイクロ波磁場照射における本反応の活性化エネルギー（117 kJ/mol）が電気炉加熱における活性化エネルギー（333 kJ/mol）に比べて有意に小さくなることを見出した。

この効果を演繹的に取り扱うために、マイクロ波電場照射時の結果に着目した。電場照射時には、アレニウスプロットの傾きが電気炉加熱におけるそれとほぼ同じになる場合があり、活性化エネルギーは変化せず、pre-exponential項のみが変化している現象が観察された。これを説明するために、演繹的に反応速度式を導くことに挑戦した。マイクロ波電場が材料に印加された場合、材料に誘電性が存在すれば、材料内の最外殻電子雲の位置が、内殻電子と核からなる格子に対して相対的にずれる。これにより、格子内に歪が生じる。マイクロ波（2.45 GHz）の波長は12.24 cm程度と、材料を構成する原子・格子に対して非常に大きいため、格子からするとほぼ一様に一方向の力を受けているのと同義である。これにより、electro-kinetic waveが材料内に励起されると考える。これと、絶対反応速度論を組み合わせ、以下の式を導いた¹⁹⁾。

$$k^* = \frac{q_H^\dagger}{q_a q_b} \left[\frac{RT_H}{h} + \frac{m^* \xi^2}{h} \right] \exp\left(\frac{-\Delta E_H}{RT}\right), \quad (1)$$

右辺第二項の pre-exponential 部分がマイクロ波振動電場の印加によって励起された揺動項となる。この項が、右辺第一項の熱的效果とほぼ同等のオーダーとなった場合に、マイクロ波による促進効果が見えてくる、と解釈できる。上式では揺動項が計測不可能な値であるため、マイクロ波パワー、 Q 値、フォノンの位相速度などを揺動項と対応させ、以下の式に展開した。

$$k^* = \frac{q_H^\dagger}{q_a q_b} \left[\frac{RT_H}{h} + 2\sqrt{\pi} \frac{v_{th}}{v_{ph}} Q \frac{P_\mu/\omega}{h} \right] \exp\left(\frac{-\Delta E_H}{RT}\right), \quad (2)$$

この式に実験値を代入すると Q 値は 2.8×10^7 となり、実測の Q 値 ($3.5 \sim 5.0 \times 10^7$) とよく一致することが確かめられた。なお、磁場照射の場合では、 NiMn_2O_4 の場合に、スピンの自由度を考慮して揺動項を2倍にすると、同様に実験とよく合うことが示された¹⁰。ただ、マイクロ波エネルギーの緩和に関する物理的描像、および、活性化エネルギーの変化に関しては未だ説明できず、更なる研究を要する。

4. マイクロ波プロセッシングによるCuO製錬

上記還元促進実験で明らかになったように、CuOの還元でマイクロ波、特に磁場照射が有効であることがわかった。また、最表面が自然参加した銅粉末の焼結に関する先行研究により、BN粉末で囲った銅粉末圧粉体をマルチモードでマイクロ波照射した場合、銅の焼結が進行するとともに表面が還元され光沢が生じることが報告されている。上記二つの知見を組み合わせ、BN粉で覆ったCuOペレットをマイクロ波磁場照射することで、銅製錬の促進を図った¹³。

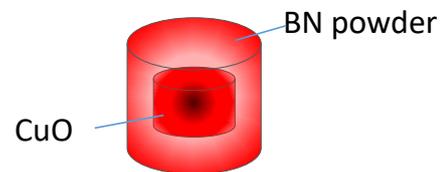
800 °C、2 分のマイクロ波磁場照射により得られた試料の外観は扁平でかつ赤色であり、XRD測定から Cu_2O であることが確認された。一方、1200 °C、2 分の電気炉加熱を行った試料の外観は、球形かつ黒色であり、最表面がCuOであることが示唆された。CuOの融点は1026 °C、 Cu_2O の融点は1235 °Cであり、通常加熱で球形だった理由は、酸化物が融点に達したことによると考えられる。それぞれのサンプル内部には還元銅が存在していた。還元銅の生成量は良い再現性を示しており、磁場照射時に有意に金属銅が多く生成し、約2倍の金属銅が生成した。

本反応につき考察する。まず前提として、熱力学的に、BNとCuOの反応では、BNが酸化して Cu_2O およびCuになる反応が進行する。一方、高温での保持時間が2分と短いため、速度論的に固相反応が律速となる。そのため、熱勾配がどのように生じるか、およびその状況におけるBN/CuO間および還元により生じた酸素と固相との反応が重要となる。

通常加熱には電気炉を用いているため、外部加熱となり、外側のBN温度が高く、熱伝導でCuOを加熱する状況となる。BNは熱伝導率が大きく、速やかにCuO

へと熱を伝えることが可能であり、CuOとの温度差はそれほど大きくないと考えられる。しかし、BNが高温となるためCuOの熱還元に伴う酸素ガスと速やかに反応し、 B_2O_3 を生じる。この反応は酸素分圧が最も高くなり、かつ固相反応も進むBN/CuO界面で生じると考えられるため、試料の冷却（マイクロ波での実験と合わせるために、1200 °Cの炉内から取り出し空冷している）の際に、酸化した B_2O_3 と Cu_2O 間で反応が生じ、サンプルのごく表面は酸化しCuOになったと考えられ

通常加熱: 外部加熱



熱伝導: BN → CuO

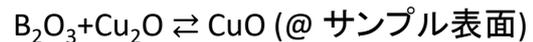
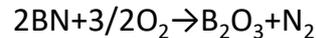
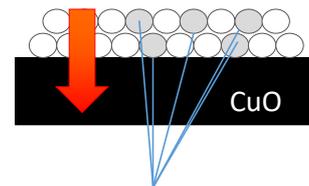
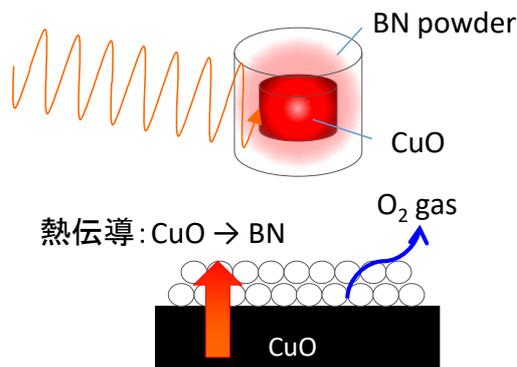


図3 通常加熱における熱の流れと化学反応

る。

一方、マイクロ波照射時には、BNはマイクロ波を吸収せず、CuOにマイクロ波が吸収される。よって、CuOが選択的に加熱・還元される状況となる。一方、BNはCuOからの熱伝導により加熱されるが、上記に記したように、熱伝導率が大きく、試料を保持するために用いている石英管 (BNと同様にマイクロ波を吸収しない) への熱損失が大きい状況となる。放射温度計では石英管に接しているBN粉末表面を測定していることとなるため、その温度は800 °Cと、電気炉加熱時よりも400 °C程度低い温度となる。その状況では、BNの酸化速度が遅くなり、CuOの還元に伴って放出された酸素はBN粉の隙間を通して系外へ排出されると考えら

マイクロ波：内部加熱、選択加熱



BNの温度：低い
 → BNの酸化速度：遅い
 O₂は系外に排気される

図4 マイクロ波磁場照射における熱の流れと化学反応

れる。つまり、B₂O₃の生成が抑えられ、Cu₂O表面での再酸化も抑制されたと考えられる。以上より、CuOの内部加熱、選択加熱および還元促進効果の相乗効果により、銅製錬反応を促進できた。

謝辞： 本研究についてご指導・ご支援をいただきました、佐藤 元泰 先生 (中部大学)、滝澤 博胤 先生 (東北大学)、高山 定次 先生 (核融合科学研究所)、故 佐野 三郎 先生 (産業技術総合研究所)、樫村 京一郎 先生 (中部大学)、松原 章浩 先生 (日本原子力研究開発機構)、中村 浩章 先生 (核融合科学研究所)、吉川 昇 先生 (東北大学)、福島 英冲 先生 (豊田中央研究所)、永田 和宏 先生、和田 雄二 先生、椿 俊太郎 先生、米谷 真人 先生 (東京工業大学)、堀越 智 先生 (上智大学)、望月 大 先生 (信州大学)、藤井 知 先生 (沖縄工業高等専門学校) に深く感謝申し上げます。また、本研究の一部は科学研究費補助金 (萌芽研究、基盤研究 S) の助成を受けました。

参考文献

- 1) J. Fukushima*, K. Kashimura, M. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, 131, (2011), 178-183
- 2) K. Kashimura*, J. Fukushima, M. Sato, *ISIJ Int.*, 51, (2011), 181-185
- 3) J. Fukushima*, K. Kashimura, S. Takayama, M. Sato,

Chem. Lett., 41 (1), (2012), 39-41

4) J. Fukushima*, M. Sato, H. Nakamura, *Plasma and Fusion Res.*, 7, (2012), 1206012

5) S. Takayama*, J. Fukushima *et al.*, *Phys. Res. Int.*, 2012, (2012)

6) J. Fukushima* *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 59 (9), (2012), 553-556

7) J. Fukushima* *et al.*, *Mater. Lett.*, 91, (2013), 252-254

8) K. Kashimura*, J. Fukushima *et al.*, *J. Alloys and Compd.*, (550), (2013), 239-244

9) T. Endo, J. Fukushima, Y. Hayashi, H. Takizawa*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 5 (121), (2013), 416-421

10) J. Fukushima*, Y. Hayashi, H. Takizawa, *J. Asian Ceram. Soc.*, 1 (1), (2013), 41-45

11) D. Nagao, J. Fukushima* *et al.*, *Ceram. Int.*, 41 (10), (2015), 14021-14028

12) H. Goto, J. Fukushima* and H. Takizawa, *Materials*, 9 (2016), 169-178

13) J. Fukushima* and Hirotsugu Takizawa, *Mater. Chem. Phys.*, 172 (1) (2016), 47-53

14) Y. Iwabuchi, J. Fukushima* *et al.*, *J. Alloys and Compd.*, 685, (2016), 566-570

15) H. Chikami, J. Fukushima* *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2016),

16) J. Fukushima *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, (2017) 540.

17) S. Ohara *et al.*, *Chem. Lett.*, 39(4), (2010), 364-365

18) H. Takizawa *et al.*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 27, (2002), 51-54

19) E. Guenin ed., S. Takayama, M. Sato, J. Fukushima *Microwave Engineering of Materials & Nanomaterials (Capter 1.) Pan Stanford Publishing, (2016) ISBN978-9814669429*